



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204880

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 17 05 79
/21/ /PV 3407-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)
Autor vynálezu

VÝLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE, PLÍČKA EDUARD ing., KARÁSEK OTAKAR ing.
a HLUŠTÍK KAREL ing., GOTTWALDOV

(54) Termoreaktivní směsi se zvýšenou dobou skladovatelnosti

1

Vynález se týká termoreaktivních směsí stabilních při skladování v širokém rozsahu teplot, vhodných zejména pro odlévání a nánosování, a způsobu jejich výroby.

Vynikající mechanické a fyzikální vlastnosti polyuretanů, zejména jejich vysoká odolnost proti oděru a ohebnost za nízkých teplot, s možností v širokém rozmezí měnit tuhost polymeru v závislosti na složení a zpracování, předurčují tyto polymery pro velké množství aplikací. Také pro přípravu speciálních mikroporézních útvarů, zejména plastických náhrad kůží, zvláště obuvnického a galanterního typu jsou tyto vlastnosti využívány.

Do nedávné doby se tyto náhrady kůží připravovaly jen koagulačním způsobem, tj. srážením polymeru v rozpouštědle nerozpouštědlem. Rozpouštědlové systémy ale mají řadu nevýhod z hlediska ekonomického, hygienického, ekologického i bezpečnostního. Rozpouštědla jsou zdravotně závadná, hořlavá, je nutná jejich regenerace z důvodů ekonomických, ale i proto, aby se omezilo znečišťování životního prostředí.

Z těchto důvodů je snahou připravit bezrozpouštědlové systémy, které by nevykazovaly uvedené nedostatky a vlastnostmi se přiblížily nejen usním koagulačního typu, ale i usním přírodním.

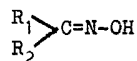
Bezrozpouštědlové systémy jsou realizovány buď jako jednokomponentní, nebo dvoukomponentní. Jednokomponentní směsi vyžadují blokaci nebo maskování jedné z reaktivních součástí směsi, tedy isokyanátovými skupinami konečného předpolymeru nebo aminového prodlužovačla.

Dvoukomponentní systémy je nutno mísit v konstrukčně a mechanicky náročných mísicích hlavách s dávkovacími čerpadly. Přitom ve většině případů vykazují různé nedostatky a ob-

vyklým jevem je, že je nutno hlavy po jednotlivých cyklech proplachovat nebo čistit značnými kvanty rozpouštědel, což zvyšuje pracnost i časovou a materiálovou náročnost technologického postupu.

Jednokomponentní směsi s blokovanými isokyanátovými předpolymery jsou připravovány tak, že se nejprve připraví předpolymer z polyesterů nebo polyeterů s isokyanátovým končením a ten se dodatečně blokuje přidáním vhodných sloučenin.

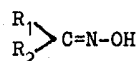
Uvedené nevýhody dosavadních směsí a postupů jsou odstraněny termoreaktivními směsmi se zvýšenou dobou skladovatelnosti, vhodnými zejména pro přípravu nánosů, nátěrů, případně samonosných vrstev nebo fólií, obsahující reakční produkty lineárních nebo větvených polyeterů nebo polyesterů, nebo jejich směsí s hydroxylovým končením s molekulovou hmotností 300 až 5 000 s polyizokyanáty alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými nebo jejich směsí způsobem jejich výroby podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že koncové skupiny jsou adukty izokyanátových skupin s látkami typu



v molárním poměru 1 až 1,5, kde R_1 může být H, CH_3 , C_2H_5 a R_2 může být CH_3 nebo cykloalifatickými sloučeninami typu $(CH_2)_n - C = N - OH$, kde $n = 4-6$ a polyaminové prodlužovadlo ze skupiny alifatických nebo aromatických diaminů, triaminů, případně polyaminů, s výhodou polyaminoimidů, polyaminoimidazolinů nebo směsí uvedených sloučenin.

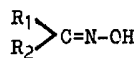
Postup podle vynálezu nemá nevýhody dvoukomponentních systémů s míchací hlavou a proti uváděným postupům přípravy jednokomponentních směsí zrychluje a zjednodušuje způsob přípravy blokovaných předpolymerů, které připravuje jednostupňově smícháním polyolů s polyisokyanáty a vhodnými blokovadly, přičemž probíhá současně příprava předpolymeru a jeho blokování. K prodlužování nebo síťování jsou použity vedle známých polyaminů také polyaminoimidy a polyaminoimidazolinu apod., ale také polyaminy, které mají na dvou aminoskupinách adovanou jednu molekulu kyslíčnicku uhličitého.

Uváděný způsob přípravy směsí je vhodný pro přípravu nánosů, nátěrů, spojovacích, případně samonosných vrstev nebo fólií. Lineární nebo větvené polyetery nebo polyesteru nebo jejich směsí, končené hydroxylovými skupinami, se smíchají s látkami typu

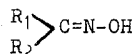


kde R_1 může být H, CH_3 , C_2H_5 a R_2 může být CH_3 , jako např. acetonoxim, metyletylketoxim apod. nebo s cykloalifatickými sloučeninami typu $(CH_2)_n - C = N - OH$ kde $n = 4-6$, jako např. cyklopentanoxim, cyklohexanonoxim apod. a současně se přidávají polyizokyanáty, které mohou být aromatické, jako např. toluendiisokyanát, difenylmetan-4,4'-diisokyanát, bitolylendiisokyanát, dianisidindiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát apod. nebo alifatické jako 1,6-hexametylendiisokyanát, 2,2,4-(2,4,4-trimetylhexametylendiisokyanát, dimeryldiisokyanát apod., cykloalifatické jako bisisokyanatocyklohexylmetandiisokyanát, izoforondiisokyanát apod. nebo arylalifatické jako xylylendiisokyanát v poměru izokyanátových skupin ke skupinám $=N-OH$ 1-1,5 a poměru izokyanátových skupin k hydroxylovým 1,1-3,0.

Tyto komponenty za míchání při teplotách 0 až 110 °C zreagují a vytvoří adukt, který je dále smíchán s prodlužovadly, zejména alifatickými nebo aromatickými diaminy, triaminy, eventuálně polyaminy, ale zvláště s výhodou polyaminoimidy, polyamidoimidazolinu apod., sloučeniny nebo směsí uvedených sloučenin, které za pokojové teploty nereagují nebo reagují velmi pomalu, ale za zvýšené teploty nad 100 °C vytěsňují z připravených aduktů látky typu



nebo typu $(\text{CH}_2)_n\text{-C=N-OH}$ a způsobují tak prodloužení nebo zesíťování uvolněných předpolymérů. Pro prodloužení je s výhodou používáno polyaminů, které mají na dvou aminoskupinách adovanu jednu molekulu kysličníku uhličitého. Tak se připraví směs se zvýšenou skladovatelností. Pro přípravu aduktů polyizokyanátů, polyolů a



nebo $(\text{CH}_2)_n\text{-C=N-OH}$ lze s výhodou použít katalyzátorů nebo směsí katalyzátorů, obsahujících terciární dusík, jako je např. triethylendiamin, nebo organokovových katalyzátorů, jako je např. oktoát cínu nebo dibutylcínlaureát apod., v množství 0,01 až 0,5 % za teplot 0 °C až 110 °C.

Uváděné směsi se dají použít pro přípravu plošných útvarů, lehčených i nelehčených, pro tepelnou a zvukovou izolaci. Lze je využít pro galanterní účely, tepelnou a zvukovou izolaci dopravních prostředků, v oděvnictví, pro bytovou kulturu apod.

Připravu uváděných směsí blíže objasňují následující příklady:

P ř í k l a d 1

Do 3 l temperované trojhrdlé baňky, opatřené míchadlem a teploměrem bylo odváženo 2 005 g polypropylenglykolu s OH číslem 56 a č. kyselosti 0,01. Obsah byl zahříván na 100 °C a při 130 Pa oddestilovala za cca 1 hodinu voda obsažená v polyoxypropylenglykolu. Potom se polyoxypropylenglykol ochladil na 70 °C, přidalo 0,02 g dibutylcínlaureátu, 146,5 g acetoximu, 349 g toluendiizokyanátu a za míchání nechal reagovat, až obsah isokyanátových skupin klesl na 0,0240 % a dále se neměnil.

K 1 000 g takto připraveného aduktu bylo přidáno 41,7 g sloučeniny etylendiaminu s kysličníkem uhličitým, 130,5 g sráženého uhličitánu vápenatého, 130,5 pastotvorného polyvinylchloridu s hodnotou K = 70 a 2,6 g silikonové povrchové aktivní látky. Směs mícháme na míchačce 1 700 ot./min 10 minut. Potom natřena stíracím plechem se štěrbínou 0,3 mm na papír opatřený separační vrstvou. Nátěr byl vytvrzen v sušárně za 2 minuty při 150 °C. Byla získána mechanicky poměrně pevná pěnová vrstva, s velmi dobře okopírovaným reliefem separačního papíru a dostatečně hladkým povrchem schopným např. laminace na textilní podložku.

P ř í k l a d 2

Do temperované 3 l trojhrdlé baňky, opatřené míchadlem a teploměrem bylo nalito 1 600 g polypropylenglykolu s OH číslem 56 a č. kyselosti 0,01 a 400 g polypropylentriolu s OH číslem 47,3 a č. kyselosti 0,02.

Směs byla zahřívána na 100 °C a odvodněna jako v příkladu 1. Potom byla zahřáta na 110 °C, přidáno 0,02 g diaminobicyklooktanu, 168,8 g metyletylketoximu a 337,5 toluendiisokyanátu. Směs za míchání a zahřívání zreagovala až na obsah isokyanátových skupin 0,065 %.

K 1 000 g takto připraveného aduktu bylo přidáno 61,9 g sloučeniny hexametylendiaminu s kysličníkem uhličitým, 118,2 g síranu barnatého a 23,6 g silikonové povrchové aktivní látky. Směs míchána 10 min na míchačce 1 700 ot./min. Potom natřena na separační papír štěrbínou 0,3 mm. Nátěr byl vytvrzen v sušárně za 2 minuty při 150 °C. Získaná pěnová vrstva měla tloušťku 0,5 mm, mechanicky pevná, hladká, s větší elastickou složkou než vrstva u příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Do temperované 3 l trojhrdlé baňky, opatřené míchadlem a teploměrem bylo nalito 600 g polypropylenglykolu s č. OH 56 a č. kyselosti 0,01 a 1 200 g polypropylenglykolu s č. OH 112 a č. kyselosti 0,01. Odvodnění bylo provedeno stejně jako u příkladu 1. Potom byla ochlazená na 20 °C, přidáno 12,7 g dibutylcínlaurátu, 219,3 g acetoximu a 522,5 g toluendiizokyanátu. Směs po reakci obsahovala 0,0265 % volných isokyanátových skupin. 1 000 g této směsi bylo smícháno se 175,1 g polyaminoimidazolinu s aminovým číslem 350, 133,8 g sraženého uhlíčitanu vápenatého, 26,8 g nadouvadla sulfonylhydrazidového typu a 2,68 g silikonové povrchově aktivní látky. Směs míchána 10 minut, 1 700 ot./min na míchačce a natřena štěrbinou 0,3 mm na separační papír. Vytvrzením v sušárně při 154 °C byla získána pevná pěnová vrstva.

P ř í k l a d 4

Do temperované trojhrdlé 3 l baňky s míchadlem a teploměrem bylo nalito 556 g polypropylenglykolu s číslem OH 56 a č. kyselosti 0,01 a 1112,1 g polypropylenglykolu s č. OH 112 a č. kyselosti 0,01. Odvodnění bylo prováděno stejně jako v předcházejících případech. Potom byl obsah baňky chlazen na 70 °C, přidáno 1,25 g dibutylcínlaurátu, 242,2 g metyletylketoximu, 242,1 g toluendiizokyanátu a 347,5 difenylmetan-4,4'-diizokyanátu. Směs po reakci při 70 °C obsahovala 0,023 % volných izokyanátových skupin. 1 000 g této směsi bylo smícháno se 177,9 g polyaminoimidazolinu s aminovým číslem 350, 134,1 g sraženého uhlíčitanu vápenatého, 2,68 g nadouvadla sulfonylhydrazidového typu a 2,68 g silikonové povrchově aktivní látky.

Směs promícháme jako v předchozích případech a natřena štěrbinou 0,3 mm na separační papír. Vytvrzením v sušárně při 154 °C byla za 2 minuty získána velmi pevná, tuhá pěnová vrstva 0,6 mm silná.

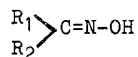
P ř í k l a d 5

Do temperované trojhrdlé 3 l baňky bylo naváženo 1 603,5 g polypropylenglykolu s č. OH 56 a č. kyselosti 0,01 a 400,9 g polyetylenbutylenadipátu s č. OH 56 a odvodněno stejně jako v ostatních příkladech. Potom byl obsah ochlazen na 90 °C, přidáno 349,1 g toluendiizokyanátu a 226,8 g cyklohexanonoximu. Směs po reakci obsahovala 0,04 % volných izokyanátových skupin.

K 1 000 g této směsi bylo přidáno 41,9 g dietylenetriaminu, 118,7 g sraženého uhlíčitanu vápenatého, 23,7 g nadouvadla sulfonylhydrazidovaného typu a 2,37 g silikonové povrchově aktivní látky. Po zamíchání na míchačce byla natřená vrstva vytvrzena v sušárně při 152 °C za 2 minuty. Pěnová vrstva byla pevná, tuhá, s velkými póry.

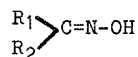
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termoreaktivní směsi se zvýšenou dobou skladovatelnosti, vhodné zejména pro přípravu nánosů, nátěrů, případně samonosných vrstev nebo fólií, obsahující reakční produkty lineárních nebo větvených polyeterů nebo polyesterů, nebo jejich směsí s hydroxylovým končením s mol. hmotností 300 až 5 000 s polyizokyanáty alifatickými, aromatickými, cykloalifatickými nebo jejich směsí, vyznačené tím, že koncové skupiny reakčních produktů jsou adukty izokyanátových skupin s látkami typu



v molárním poměru 1 až 1,5, kde R_1 může být H, CH_3 , C_2H_5 a R_2 může být CH_3 nebo cykloalifatickými sloučeninami typu $(CH_2)_n-C=N-OH$, kde $n = 4-6$ a polyaminové prodlužovadlo ze skupiny alifatických nebo aromatických diaminů, triaminů, případně polyaminů, s výhodou polyaminoimidů, polyaminoimidazolinů nebo směsí uvedených sloučenin.

2. Způsob výroby termoreaktivních směsí, vyznačený tím, že se lineární nebo větvené polyetery nebo polyesteru nebo jejich směsí končené hydroxylovými skupinami smíchají s látkami typu



kde R_1 může být H, CH_3 , C_2H_5 a R_2 může být CH_3 nebo cykloalifatickými sloučeninami typu $(CH_2)_n-C=N-OH$, kde $n = 4-6$ a získaná směs se podrobí reakci s polyizokyanáty, které mohou být aromatické, alifatické, cykloalifatické nebo arylalifatické v poměru izokyanátových skupin ke skupinám $=N-OH$ 1-1,5 a poměru skupin izokyanátových k hydroxylovým 1,1-3,0 při teplotách 0 °C až 110 °C do ukončení reakce izokyanátových skupin, načež se přidá polyaminové prodlužovadlo, zejména ze skupiny alifatických nebo aromatických diaminů, triaminů, případně polyaminů, s výhodou polyaminoimidů, polyaminoimidazolinů nebo směsí uvedených sloučenin.

3. Způsob výroby termoreaktivních směsí podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako prodlužovadlo použijí adiční produkty polyaminů s kyslíčnickem uhličitým, přičemž polyaminy mají aminové číslo 300 až 2 300.

4. Způsob výroby termoreaktivních směsí podle bodu 2 a 3, vyznačený tím, že se přidá látka nebo směs látek obsahujících terciární dusík, zvláště ze skupiny terciárních aminů nebo organokovová sloučenina či směs organokovových sloučenin, zejména zinek, kobalt, cín, kadmium v množství 0,001 až 1,5 % hmot. na směs.